

**В. И. БУЛАВИН, И. Н. ВЬЮННИК, А. В. КРАМАРЕНКО, А. И. РУСИНОВ, В. А. МИНАКОВ**

### **БЛИЖНЯЯ СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ И В ВОДЕ**

Коэффициенты диффузии и микроскопические характеристики длины ( $\bar{d}$ ), времени ( $\tau$ ) и скорости диффузионного смещения (дрейфа) ионов тетраалкиламмония (ТАА) ( $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pe}_4\text{N}^+$ ) в этиленгликоле (ЭГ) и в воде при температуре 298,15 К рассчитаны из литературных данных по предельной молярной электрической проводимости этих ионов. На основании анализа полученных расчетных данных установлено, что величина  $\bar{d}$  для ионов ТАА в этиленгликоле и в воде зависит от структурного радиуса иона и от растворителя. Для указанных выше ионов параметр  $\bar{d}$  в ЭГ меньше, чем в воде, что свидетельствует о более существенном тормозящем влиянии ЭГ на дрейф ионов ТАА по сравнению с водой. Установлена корреляция между знаком отклонения длины дискретного диффузионного смещения  $\bar{d}$  от структурного радиуса иона ( $r_i$ ) в виде  $(\bar{d} - r_i)$  и сольватируемостью ионов по Самойлову. При значениях параметра  $\bar{d}$ , превышающих кристаллографический (структурный) радиус иона, последний сольватирован положительно. Если же величина  $\bar{d}$  меньше кристаллографического радиуса иона, то наблюдается отрицательная сольватация. Сущность явления отрицательной сольватации по Самойлову заключается в том, что связи ион-молекула растворителя слабее связей молекул растворителя между собой. Установленная нами корреляция между знаком отклонения  $(\bar{d} - r_i)$  от закона Стокса-Эйнштейна и ближней сольватацией ионов по Самойлову в растворителях с пространственной сеткой Н-связей (ЭГ, вода) свидетельствует о том, что диффузия ионов связана с ближней сольватацией, а параметр  $\bar{d}$  является её количественной характеристикой, т.е. в качестве меры ближней сольватации ионов нами предлагается отклонение от закона Стокса-Эйнштейна  $(\bar{d} - r_i)$ . Для исследованных ионов параметр  $(\bar{d} - r_i)$  в воде имеет положительные значения, а в ЭГ отрицательное значение параметра  $(\bar{d} - r_i)$  наблюдается только для иона  $\text{Me}_4\text{N}^+$ , что свидетельствует о его отрицательной сольватации. Параметр  $\tau$  в ЭГ превышает те же значения в воде в 9-14 раз, что свидетельствует о тормозящем эффекте дрейфа ионов ТАА, вызванного также влиянием вязкости растворителя. Скорость же трансляционного смещения ионов ТАА в воде выше, чем в ЭГ в 6 - 12 раз.

**Ключевые слова:** ионы тетраалкиламмония, диффузия, электрическая проводимость, радиус Стокса, отрицательная сольватация

**В. І. БУЛАВІН, І. М. В'ЮННИК, А. В. КРАМАРЕНКО, О. І. РУСИНОВ, В. О. МІНАКОВ**

### **БЛИЖНЯ СОЛЬВАТАЦІЯ ІОНІВ ТЕТРААЛКІЛАММОНІУ В ЕТИЛЕНГЛІКОЛІ І У ВОДІ**

Коефіцієнти дифузії і мікроскопічні характеристики довжини ( $\bar{d}$ ), часу ( $\tau$ ) і швидкості дифузійного зміщення (дрейфу) іонів тетраалкіламмонію (ТАА) ( $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pe}_4\text{N}^+$ ) в етиленгліколі (ЕГ) і в воді при температурі 298,15 К розраховані з літературних даних щодо граничної молярної електричної провідності цих іонів. На підставі аналізу отриманих розрахункових даних встановлено, що величина  $\bar{d}$  для іонів ТАА в етиленгліколі і в воді залежить від структурного радіуса іона і від розчинника. Для зазначених вище іонів параметр в ЕГ менше, ніж у воді, що свідчить про більш істотний гальмівний вплив ЕГ на дрейф іонів ТАА в порівнянні з водою. Встановлено кореляцію між знаком відхилення довжини дискретного дифузійного зміщення від структурного радіуса іона ( $r_i$ ) у вигляді  $(\bar{d} - r_i)$  і сольватованістю іонів по Самойлову. При значеннях параметра  $\bar{d}$ , що перевищують кристаллографічний (структурний) радіус іона, останній сольватован позитивно. Якщо ж величина  $\bar{d}$  менше кристаллографічного радіуса іона, то спостерігається негативна сольватація. Сутність явища негативної сольватації по Самойлову полягає в тому, що зв'язки іон-молекула розчинника слабкіше зв'язків молекул розчинника між собою. Встановлена нами кореляція між знаком відхилення  $(\bar{d} - r_i)$  від закону Стокса-Ейнштейна і ближньої сольватацією іонів по Самойлову в розчинниках з просторовою сіткою Н-зв'язків (ЕГ, вода) свідчить про те, що дифузія іонів пов'язана з ближньою сольватацією, а параметр  $\bar{d}$  є її кількісною характеристикою, тобто у якості міри ближньої сольватації іонів нами пропонується відхилення від закону Стокса-Ейнштейна  $(\bar{d} - r_i)$ . Для досліджених іонів параметр  $(\bar{d} - r_i)$  у воді має позитивне значення, а в ЕГ від'ємне значення параметра  $(\bar{d} - r_i)$  спостерігається тільки для іона  $\text{Me}_4\text{N}^+$ , що свідчить про його негативну сольватацію. Параметр  $\tau$  в ЕГ перевищує ті ж значення в воді в 9-14 разів, що свідчить про гальмівний ефект дрейфу іонів ТАА, викликаного також впливом в'язкості розчинника. Швидкість же трансляційного зміщення іонів ТАА в воді вище, ніж в ЕГ в 6-12 разів.

**Ключові слова:** іони тетраалкіламмонію, дифузія, електрична провідність, радіус Стокса, негативна сольватація.

**V. I. BULAVIN, I. N. VYUNNIK, A. V. KRAMARENKO, A. I. RUSINOV, V. A. MINAKOV**

### **NEAR SOLVATION OF TETRAALKYLAMMONIUM IONS IN ETHYLENE GLYCOL AND IN WATER**

Diffusion coefficients and microscopic characteristics of the length ( $\bar{d}$ ), time ( $\tau$ ), and the rate of diffusion shift (drift) of tetraalkylammonium ions (TAA) ( $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pe}_4\text{N}^+$ ) in ethylene glycol (EG) and in water at temperature 298.15 K are calculated from literature data on the limiting molar electrical conductivity of these ions. From analysis of the calculated data, it was found that the value for TAA ions in ethylene glycol and in water depends on the structural radius of the ion and on the solvent. For the above ions, the  $\bar{d}$  parameter in the EG is less than in water, which indicates a more significant inhibitory effect of the EG on the drift of TAA ions compared to water. A correlation was established between the sign of the deviation of the length of the discrete diffusion displacement from the structural radius of the ion ( $r_i$ ) in the form of  $(\bar{d} - r_i)$  and the solvability of ions according to Samoilov. When  $\bar{d}$  parameter exceeds the crystallographic (structural) radius of the ion, the latter is positively solvated. If  $\bar{d}$  value is less than the crystallographic radius of the ion, negative solvation is observed. The essence of the phenomenon of negative solvation according to Samoilov is that the ion-molecule bonds of the solvent are weaker than the bonds of the solvent molecules to each other. Our correlation between the deviation sign  $(\bar{d} - r_i)$  from the Stokes – Einstein law and the short-range solvation of ions according to Samoilov in solvents with a spatial network

of H-bonds (EG, water) indicates that ion diffusion is associated with short-range solvation, and the parameter is its quantitative characteristic, i.e. we propose a deviation from the Stokes-Einstein law ( $\bar{d} - r_i$ ) as a measure of the near solvation of ions. For the ions studied, the parameter ( $\bar{d} - r_i$ ) has positive values, and in the EG a negative value of the parameter ( $\bar{d} - r_i$ ) is observed only for the  $\text{Me}_4\text{N}^+$  ion, which indicates its negative solvation. The parameter  $\tau$  in the EG exceeds the same values in water by 9-14 times, which indicates the inhibitory effect of the drift of TAA ions, also caused by the influence of solvent viscosity. The rate of translational displacement of TAA ions in water is 6-12 times higher than in the EG.

**Key words:** tetraalkylammonium ions, diffusion, electric conductivity, Stokes radius, negative solvation.

Ионы тетраалкиламмония (ТАА)  $\text{R}_4\text{N}^+$  находят широкое применение в различных областях химии, например, в межфазном катализе, в качестве гидрофобных катионов, используемых для осаждения больших анионов и др. Свойства изолированных ионов  $[\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{г})]$ , т.е. в идеальной газовой фазе, изменяется линейно с числом  $n$  атомов углерода в углеводородных цепочках этих катионов.

В растворах такая линейная зависимость не всегда соблюдается, что, по-видимому, вызвано влиянием растворителя на поведение этих ионов. [1]

Свойства растворов электролитов в значительной мере связаны с сольватацией [2]. Используя представления о сольватации можно объяснить многие свойства ионов, например, подвижность, диффузию и т.п.

Динамика ближайших к иону молекул растворителя в бесконечно разбавленных растворах определяется [3] короткодействующими ион-молекулярными (I-M) и межмолекулярными (M-M) взаимодействиями специфического характера (H-связь, донорно-акцепторное взаимодействие и т.п.). Последние определяют транспортные свойства растворов электролитов, модифицируют структуру растворителя [3] и существенно зависят от природы иона [4] (размер, электронное строение) и от типа межмолекулярного взаимодействия (ММВ) в растворителе. По влиянию на структуру растворителя Самойлов [3] разделил ионы на две группы:

ионы с положительной сольватацией  
( $\Delta E_i = E_1 - E_2 > 0$ ,  $\tau_i/\tau > 1$ );

ионы с отрицательной сольватацией  
( $\Delta E_i = E_1 - E_2 < 0$ ,  $\tau_i/\tau < 1$ ).

Здесь  $E_1$  – энергия активации трансляционного движения молекул растворителя в чистом растворителе;  $E_2$  – та же энергия, необходимая молекуле растворителя для выхода из ближайшего окружения  $i$ -го иона;  $\tau$  – среднее время пребывания во временном положении равновесия молекулы растворителя в растворителе; и  $\tau_i$  – то же время для молекул растворителя ближайшего окружения  $i$ -го иона.

К первой группе относятся ионы-структурообразователи, а ко второй – её разрушители. Ионы первой группы понижают подвижность молекул растворителя, а второй – повышают её. Сущность явления отрицательной сольватации по Самойлову [3] заключается в том, что связи ион-молекула слабее связей молекула-молекула. Очевидным является и тот факт, что подвижность иона, как и другие его свойства, в значительной мере определяются ближней сольватацией. Существует мнение [6-8], что причиной отрицательной сольватации ионов является наличие пространственной сетки H-связей у растворителя, обуславливающей его молекулярную структуру. Сложность описания структуры растворителя с

пространственной сеткой H-связей и растворов электролитов в нем обуславливается целым рядом специфических особенностей H-связи [7-8] как общего характера, так и индивидуальных для отдельного растворителя. Под влиянием теплового движения H-связи непрерывно разрываются и вновь образуются, что обуславливает образование динамически изменчивой структуры.

С целью проверки предложенных в [9, 10] критериев отнесения ионов к определенному типу сольватации представляется интересным определить микроскопические характеристики трансляционного смещения (МХТС) для ионов ТАА в этиленгликоле (ЭГ). При выборе растворителя принимали во внимание наличие у ЭГ пространственной сетки H-связей [6, 11], а также факт экспериментального установления в нем отрицательной сольватации [12-14].

В настоящей работе по данным о ПМЭП ионов ( $\lambda_i^0$ ) был рассчитан коэффициент диффузии  $D_i^0$  ионов ТАА  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pe}_4\text{N}^+$  в ЭГ и в воде при 298,15 К. Расчет  $D_i^0$  производили по уравнению Нернста-Эйнштейна (1):

$$D_i^0 = \frac{RT}{|z_i|F^2} \lambda_i^0. \quad (1)$$

Длину трансляционного смещения  $\bar{d}$  ионов ТАА в ЭГ рассчитывали по уравнению Стокса-Эйнштейна (2):

$$\bar{d} = \frac{kT}{4\pi D_i^0 \eta_0}. \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2)  $T$  – температура,  $R$  – молярная газовая постоянная,  $k$  – постоянная Больцмана,  $z_i$  – заряд иона,  $F$  – число Фарадея. Необходимые для расчета по уравнениям (1) и (2) величины  $\lambda_i^0$  и  $\eta_0$  в ЭГ и в воде взяты из [4], [9], [14-15].

Оценку характерного времени трансляционного смещения (дрейфа) иона ( $\tau$ ) находили по уравнению (3):

$$\tau = \frac{\bar{d}^2}{4D_i^0}. \quad (3)$$

Делением  $\bar{d}$  на  $\tau$  была получена величина скорости ( $V$ ) трансляционного смещения ионов по уравнению (4):

$$V = \frac{\bar{d}}{\tau}. \quad (4)$$

В табл. 1 представлены результаты расчета величин  $D_i^0$ ,  $\bar{d}$ ,  $\tau$  и  $V$  однозарядных ионов в ЭГ при 298,15 К. Там же приведены радиусы ТАА ионов ( $r_i$ ) [16], величины  $\lambda_i^0$ , а также значения обобщенного

момента ионов ( $m_i^{ob}$ ) [17], характеризующие силы электростатического взаимодействия в ион-молекулярных системах. Последние рассчитывали по уравнению (5) ( $e$  – заряд электрона) [17]:

$$m_i^{ob} = \frac{|z_i|e}{r_i}. \quad (5)$$

Привлекательность использования закона Стокса-Эйнштейна (ЗС-Э) для описания подвижности ионов в растворах связана со значительным влиянием на последнюю вязкости растворителя. Однако, аналогия движения твёрдой сферы в вязкой среде (континууме) и ионов оказывается весьма приближенной. Тем не менее в ряде случаев модель приводит к правильным выводам. Случаи невыполнения закона Стокса-Эйнштейна, как известно [10, 18], в наибольшей степени наблюдаются в протолитических растворителях с пространственной сеткой Н-связей, в том числе и этиленгликоле (ЭГ).

До установления явления гидрофобной гидратации считалось [18,19], что закона Стокса-Эйнштейна качественно верно выполняется лишь для ионов с малой плотностью заряда (ионы ТАА,  $BPh_4^-$  и т.п.), торможение которых осуществлялось только вязким растворителем.

После введения гидродинамических («стоксовских») радиусов ( $\bar{d}$ ) возможности гидродинамики распространили и на ионы с большой плотностью заряда  $\bar{d} > r_i$  или  $(\bar{d} - r_i) > 0$ , где  $r_i$  – структурный радиус иона. При этом увеличение «стоксовских» радиусов по сравнению со структурными ( $r_i$ ) объясняли образованием возле ионов сольватных оболочек [20], для характеристики которых использовалось понятие толщины сольватной оболочки в виде  $(\bar{d} - r_i) \geq 0$ . Однако, в концепцию «стоксовских» радиусов не вписывались ионы средних размеров с относительно низкой плотностью заряда, для которых  $\bar{d} < r_i$  или  $(\bar{d} - r_i) < 0$ . Нередко ионы, для которых  $(\bar{d} - r_i) < 0$  оставались вне внимания исследователей, поскольку понятие «стоксовский» радиус для них ничего общего не имело с действительными радиусами, а понятие толщины сольватной оболочки иона было лишено физического смысла. После проведенного глубокого анализа результатов многочисленных исследований, посвященных этой проблеме, Маркус [20], пришел к выводу, что концепция «стоксовских» радиусов лишена физического смысла, бесполезна и должна быть пересмотрена.

Таблица 1 – Характеристики ионов тетраалкиламмония в этиленгликоле и воде при 298,15 К

№ на рис.	Ион	$r_i \cdot 10^{10}$ , М	$m_i^{ob} \cdot 10^9$ , Кл/м	$\lambda_i^0 \cdot 10^4$ , См·м <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$D_i^0 \cdot 10^9$ , м <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$\bar{d}_i \cdot 10^{10}$ , м	$(\bar{d}_i - r_i) \cdot 10^{10}$ , м	$\bar{d}_i / r_i$	$\tau_i \cdot 10^{12}$ , с	$V_i$ , м <sup>3</sup> ·с <sup>-1</sup>
Этиленгликоль										
1	$Me_4N^+$	2,80	0,57	2,80	0,074	2,62	-0,18	0,94	155	1,69
2	$Et_4N^+$	3,37	0,48	2,14	0,057	3,40	0,03	1,01	338	1,01
3	$Pr_4N^+$	3,79	0,42	1,74	0,046	4,21	0,42	1,11	642	0,66
4	$Bu_4N^+$	4,13	0,39	1,48	0,039	4,92	0,79	1,19	1034	0,48
5	$Pe_4N^+$	4,43	0,36	1,12	0,030	6,48	2,05	1,46	2333	0,28
Вода										
1	$Me_4N^+$	2,80	0,57	44,90	1,20	3,06	0,26	1,09	13	23,5
2	$Et_4N^+$	3,37	0,48	32,70	0,87	4,22	0,85	1,25	34	12,4
3	$Pr_4N^+$	3,79	0,42	23,40	0,62	5,88	2,09	1,55	93	6,33
4	$Bu_4N^+$	4,13	0,39	19,34	0,52	7,13	3,00	1,73	163	4,38
5	$Pe_4N^+$	4,43	0,36	17,40	0,46	7,92	3,49	1,79	227	3,48

Проведенное же нами исследование [9] на примере водных растворов однозарядных ионов различной природы показало, что именно ионы, для которых  $\bar{d} < r_i$  или  $(\bar{d} - r_i) < 0$  являются отрицательно сольватированными. Наш подход к установлению влияния ионов на подвижность молекул растворителей с пространственной сеткой Н-связей основан на экспериментально установленном факте отклонения от закона Стокса-Эйнштейна. В качестве меры ближней сольватации ионов нами предлагается отклонение от закона Стокса-Эйнштейна  $(\bar{d} - r_i)$ . Величина  $\bar{d}$  всегда положительна, а её изменение относительно поведения иона в континууме, описываемое структурным радиусом  $r_i$ , является знакопеременным.

Рассчитываемый по закону Стокса-Эйнштейна параметр  $\bar{d}$  сопоставляли со структурным радиусом

иона. Следует обратить внимание на то, что  $r_i$  не используется в расчётах микроскопических характеристик трансляционного смещения ( $\bar{d}$ ,  $\tau$ ,  $V$ ). Следуя [20], структурный радиус иона рассматривали как его «неотъемлемое» и «неизменное» свойство, как характеристику, которая количественно учитывает поведение иона в континуальном приближении.

Оказалось, что для большинства случаев в ЭГ и в воде закон Стокса-Эйнштейна не выполняется (параметр  $\bar{d} > r_i$  или  $\bar{d} < r_i$ ) кроме тех, для которых установлено явление перехода от отрицательной сольватации к положительной ( $\Delta E_i = 0$ ,  $(\bar{d} - r_i) = 0$ ,  $\bar{d} = r_i$ ). Учитывая факт невыполнения закона Стокса-Эйнштейна для большинства ион-молекулярных систем и выводы Маркуса [20] концепция «стоксовского» радиуса заменена нами [9,10] на длину

трансляционного смещения  $\bar{d}$ , а толщины сольватной оболочки  $(\bar{d} - r_i) \geq 0$  на отклонение от закона Стокса-Эйнштейна. Заметим, что величина оцениваемого параметра  $\bar{d}$ , также как и  $\tau$ , и  $V$ , не зависят от механизма диффузии (прыжковый или дрейфовый).

Для объяснения выбора разности  $(\bar{d} - r_i)$  в качестве меры влияния иона на подвижность молекул растворителя ближайшего окружения (ближней сольватации) представим коэффициент трения (КТ) в виде суммы его составляющих. Попытки использования КТ для анализа влияния на электрическую проводимость предпринимались неоднократно [21, 22]. Следуя за Волинесом [23, 24] представим общий КТ ( $\zeta$ ) как сумму двух составляющих:

вязкостного ( $\zeta_{\text{вязк}}$ ) и аттракционного ( $\zeta_{\text{ат}}$ ):

$$\zeta = \zeta_{\text{вязк}} + \zeta_{\text{ат}}. \quad (6)$$

Вязкостный КТ в первом приближении опишем уравнением Стокса-Эйнштейна:

$$\zeta_{\text{вязк}} = f r_i \eta_0, \quad (7)$$

где коэффициент  $f$  равен для гидродинамических условий: прилипания ( $6\pi$ ), скольжения ( $4\pi$ ).

Общий КТ выразим через коэффициент диффузии иона ( $D_i^0$ ):

$$\zeta = \frac{kT}{D_i^0} = f \bar{d} \eta_0. \quad (8)$$

Уравнение (6) перепишем относительно  $\zeta_{\text{ат}}$ :

$$\zeta_{\text{ат}} = \zeta - f r_i \eta_0. \quad (9)$$

После подстановки в уравнение (9) одного из значений  $\zeta$  из уравнения (8) получим:

$$\zeta_{\text{ат}} = \frac{kT}{D_i^0} - f r_i \eta_0. \quad (10)$$

Заменив в уравнении (10) первый член эквивалентной величиной  $f \bar{d} \eta_0$  согласно уравнению (8), получим:

$$\zeta_{\text{ат}} = f \bar{d} \eta_0 - f r_i \eta_0 = f (\bar{d} - r_i) \eta_0. \quad (11)$$

В коэффициенте аттракционного трения  $\zeta_{\text{ат}}$  отражается информация относительно влияния иона на растворитель, кроме той, которая описывается законом Стокса-Эйнштейна. В общем коэффициенте трения  $\zeta$  содержится информация о влиянии иона на растворитель, т.е. о ближней сольватации.

Разность  $(\bar{d} - r_i)$  следует из разности между общим и вязкостным КТ, соответственно характеризующихся параметрами  $\bar{d}$  и  $r_i$ . Параметр  $\bar{d}$  рассматривается нами [9] как микроскопическая характеристика длины некоторого дискретного смещения, которую ион проходит за характерное время ( $\tau$ ) между двумя равновесными положениями. Величина  $\bar{d}$  зависит от структурного радиуса иона, от плотности заряда ( $m_i^{\text{об}}$ ) и от растворителя.

Установленная корреляция между знаком отклонения  $(\bar{d} - r_i)$  от закона Стокса-Эйнштейна и ближней сольватацией ионов по Самойлову в воде свидетельствует о том, что диффузия ионов связана с ближней сольватацией, а параметр  $\bar{d}$  является её количественной характеристикой. С другой стороны, установленная корреляция является подтверждением физического обоснования выбора  $(\bar{d} - r_i)$  в качестве меры ближней сольватации и позволяет проводить интерпретацию полученных результатов и установленных закономерностей в рамках положений молекулярно-кинетического подхода [3], развиваемого Родниковой [7] для неводных растворителей с пространственной сеткой Н-связей.

Как отмечалось выше, разность между линейными параметрами  $(\bar{d} - r_i)$  может быть равной нулю, больше и меньше последнего. Наиболее простой случай характеризуется критериями  $\Delta E_i = 0$  [3] и  $(\bar{d} - r_i) = 0$  [9] и соответствует реальному явлению перехода от отрицательной к положительной сольватации. Фактически при предельной температуре перехода выполняется закон Стокса-Эйнштейна, что соответствует уравниванию противоположных вкладов в  $\Delta E_i$  от I-M и M-M короткодействующих взаимодействий [24]. Наш критерий соответствует выполнению закона Стокса-Эйнштейна,  $\bar{d} = r_i$ , отсутствию сольватации. Торможение иона в этом случае осуществляется только за счёт вязкости.

Наиболее интересный случай отрицательной сольватации характеризуется критериями  $\Delta E_i < 0$  [3] и  $(\bar{d} - r_i) < 0$  [9]. Ионы этой группы относят к структуроразрушителям. Они повышают подвижность молекул растворителя. Согласно Самойлову [3] при сольватации с  $\Delta E_i < 0$  связь I-M слабее связи M-M. Уменьшение  $\bar{d}$  по сравнению с  $r_i$  вызвано дополнительным к вязкостному торможением, обусловленным сеткой Н-связей в растворителе, что тормозит обмен молекулами растворителя сольватной оболочки и в объёме растворителя.

Ранее [25] нами с использованием феноменологии молекулярной теории Волинеса была рассчитана составляющая КТ коэффициента аттракционного трения  $\zeta_{\text{ат}}$  для катионов лития и Цунделя и для анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  в воде и в н-спиртах и установлено, что величина  $\zeta_{\text{ат}}$  характеризуется знакопеременными значениями. В работе [25] было показано, что знакопеременность определяется противоположно действующими составляющими от короткодействующих I-M и M-M взаимодействий:

$$\zeta_{\text{ат}} = \zeta^{\text{MM}} + \zeta^{\text{IM}}. \quad (12)$$

Общий знак  $\zeta_{\text{ат}}$  зависит от преобладания влияния одной из составляющих. При этом всегда отрицательный вклад [25] в  $\zeta_{\text{ат}}$  от короткодействующей  $\zeta^{\text{MM}}$  свидетельствует о потенциальной реакционной способности растворителя.

Из проведенного анализа результатов расчета микроскопических характеристик трансляционного смещения (МХТС) для исследованных ионов в ЭГ и в воде установлены следующие закономерности:

1. Величина  $\bar{d}$  для ионов ТАА в этиленгликоле и в воде зависит от структурного радиуса иона и от растворителя (табл. 1). Для исследованных ионов величина  $\bar{d}$  в ЭГ меньше, чем в воде (табл. 1), что свидетельствует о том, что торможение ионов в ЭГ больше, чем в воде.

2. Установлена корреляция между знаком отклонения длины дискретного диффузионного смещения  $\bar{d}$  от структурного радиуса иона ( $r_i$ ) в виде  $(\bar{d} - r_i)$  или  $\bar{d}/r_i$  и сольватируемостью ионов по Самойлову.

3. Зависимости параметра  $(\bar{d} - r_i)$  от  $m_i^{об}$  описываются кривыми без экстремумов (рис. 1). При этом в случае воды разности  $(\bar{d} - r_i)$  положительные, а в ЭГ отрицательное значение параметра  $(\bar{d} - r_i)$  наблюдается только для иона  $Me_4N^+$ , что свидетельствует о его отрицательной сольватации.

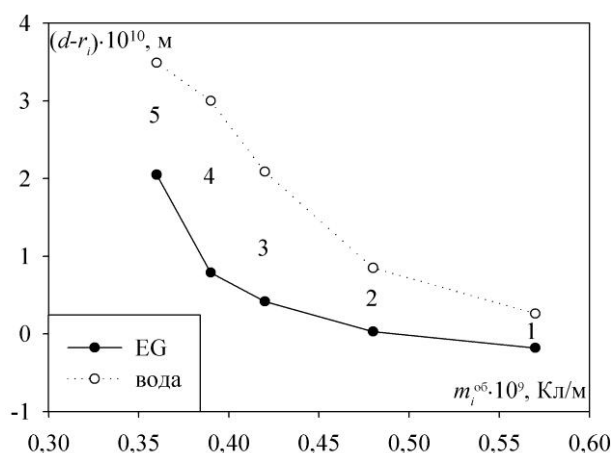


Рисунок 1 – Зависимость параметра  $(\bar{d} - r_i)$  от обобщенного момента для ионов ТАА в воде и ЭГ

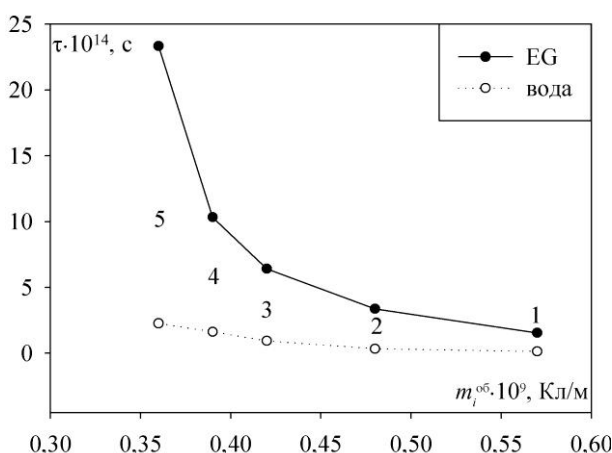


Рисунок 2 – Зависимость времени трансляционного смещения ионов ТАА от обобщенного момента в воде и ЭГ

4. Зависимости  $\tau$  (рис. 2) и  $V$  (рис. 3) от  $m_i^{об}$  неоднотипны. Параметр  $\tau$  в ЭГ превышает те же значения в воде в 9–14 раз, что свидетельствует о тормозящем эффекте дрейфа ионов ТАА, вызванного влиянием вязкости растворителя. Наоборот, скорость трансляционного смещения ионов ТАА в воде выше, чем в ЭГ в 6–12 раз.

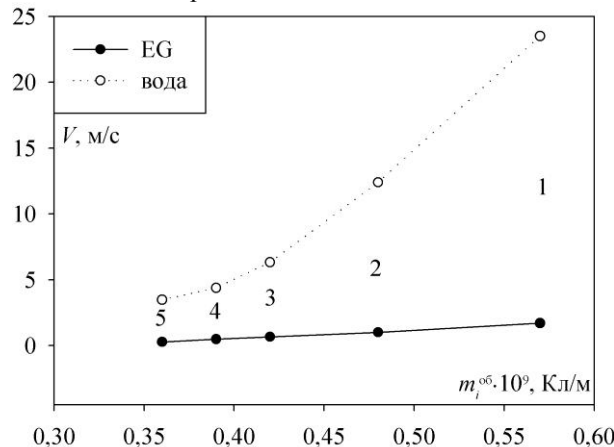


Рисунок 3 – Зависимость скорости трансляционного смещения ионов ТАА от обобщенного момента в воде и ЭГ

#### Список литературы

- Marcus Y. Tetraalkylammonium ions in aqueous and non-aqueous solutions//J.Solut.Chem. – 2008. – V. 37. – № 8. – P.1071–1098.
- Измайлов Н.А. Избранные труды. – Киев, Наукова думка, 1967. – 460 с.
- Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 183 с.
- Калугин О.Н. Динамика сольватированного иона в бесконечно разбавленном растворе// Вестник Харьк. ун-та. Химия. –2002. – № 573. – Вып. 9(32). – С. 13–45.
- Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Отлейкина Е.Г. Новый параметр структурных эффектов ионов в растворителе // Вестник Харьк. ун-та. Химия. –1998. – № 2. – С. 149–152.
- Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. – М.:Мир, 1976. – 596 с.
- Родникова М.Н. Отрицательная гидратация//Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – № 2. – С. 214–219.
- Rodnikova M.N., Nosova T.A., Markova V.G., Dudnikova K.T. Отрицательная и сольвофобная сольватация ионов в моноэтаноламине //Doklady Akademii nauk.–1992. – V. 327. – № 1. – P. 96–99.
- Bulavin V.I., V'yunnyk I.M., Lazareva Y.I. Diffusion and microscopic characteristics of singly charged ion transfer in extremely diluted aqueous solutions//Ukrainian Journal of Physics, 2017. – V. 62. – № 9. – P. 769–78.
- Лазарева Я. И., Вьюнник И. Н., Булавин В. И. О замене концепции «стоксовского» радиуса на длину трансляционного смещения иона// IX Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання –2017" (ХКЧ'17), 18–20 квітня 2017 року: тези доповідей. –Х.: ХНУ імені В.Н.Каразіна, 2017.– С. 22–23.
- Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л., Химия, 1984. – 272 с.
- Crickard K., Skinner J. Negative viscosity B coefficients in nonaqueous solvents// J. Phys. Chem. – 1969. – V.73. – № 6. – P. 2060–2062.
- Ергин Ю.В. Магнитные свойства и структура растворов электролитов. – М.:Наука, 1983. – 183 с.
- Kalugin O.N., Lebed A.V., Vyunnik I.N. Properties of 1-1 electrolytes solutions in ethylene glycol at temperatures from 5 to 175 °C Part 2//J. Chem. Soc., Faraday Trans.– 1998. – V. 94.– № 15. – P. 2103–2107.
- Lebed A.V., Kalugin O.N., Vyunnik I.N. Properties of 1-1 electrolytes solutions in ethylene glycol at temperatures from 5 to

- 175 °C Part 1. Conductance measurements and experimental data treatment // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1998. – V. 94. – № 15. – P. 2097–2101.
16. Marcus Y. Ions in solution and their solvation. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2015. – 298 p.
  17. Шапаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. – М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1956. – 508 с.
  18. Atkins, P., de Laura, J.: Atkins' Physical Chemistry, 9th edn. Oxford University Press, Oxford (2010).
  19. Кузнецова Е.М. Интерпретация ионных радиусов Стокса в растворах электролитов // Ж. физ. химии, 2005. – Т. 79. – № 7. – С. 1321–1324.
  20. Marcus Y. Are ionic Stokes radii of any use? // J. Solution. Chem. – 2012. – V. 41. – № 11. – P. 2082–2090.
  21. Ibuki K., Nakahara M. Test of the Hubbard-Onsager dielectric friction theory of ion mobility in nonaqueous solvents. 1. Ion-size effect // J. Phys. Chem. 1987. V.91. No.7. P.1864–1867.
  22. Ibuki K., Nakahara M. J. Test of the Hubbard-Onsager dielectric friction theory of ion mobility in nonaqueous solvents. 2. Temperature effect // Phys. Chem. 1987. V.91. No.16. P.4411–4414.
  23. Wolynes P.G. Molecular theory of solvated ion dynamics // J. Chem. Phys. – 1978. – V. 68. – № 2. – P. 473–483.
  24. Evans D.F., Tominaga T., Hubbard J.B., Wolynes P.G. Ionic mobility. Theory meets experiment // J. Phys. Chem., 1979. – V. 83, № 20. – P. 2669–2678.
  25. V. I. Bulavin, I. N. V'yunnik, A. V. Kramarenko Kinetic solvation and electrical conductance of proton in infinitely diluted solutions of hydrogen halides in primary alcohols and in water: influence of temperature and solvent, Journal of Molecular Liquids 242 (2017) 1296–1309.
  9. Bulavin V.I., V'yunnyk I.M., Lazareva Y.I. Diffusion and microscopic characteristics of singly charged ion transfer in extremely diluted aqueous solutions // Ukrainian Journal of Physics, 2017. – V. 62. – № 9. – P. 769–778.
  10. Lazareva. J. I., V'yunnik I. N., Bulavin V. I., O zamene koncepcii "stoksovskogo" radiusa na dlinu translacionnogo smeshheniya iona, in: IX Vseukrains'ka naukova konferencija studentiv ta aspirantiv Himichni Karazins'k chitannja – 2017 (HKCh-17), 18–20 kvitnja 2017 roku: tezy dopovidej, KhNU im. Karazina, 2017, pp. 22–23.
  11. Krestov G.A. Termodinamika ionnykh processov v rastvorakh, Khimiya, Leningrad, 1984. – 272 p.
  12. Crickard K., Skinner J. Negative viscosity B coefficients in nonaqueous solvents // J. Phys. Chem. – 1969. – V.73. – № 6. – P. 2060–2062.
  13. Yergin J.V. Magnitnye svoystva i struktura rastvorov jelektrolitov, Nauka, Moscow, 1983. – 183 c.
  14. Kalugin O.N., Lebed A.V., Vyunnik I.N. Properties of 1-1 electrolytes solutions in ethylene glycol at temperatures from 5 to 175 °C Part 2 // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1998. – V. 94. – № 15. – P. 2103–2107.
  15. Lebed A.V., Kalugin O.N., Vyunnik I.N. Properties of 1-1 electrolytes solutions in ethylene glycol at temperatures from 5 to 175 °C Part 1. Conductance measurements and experimental data treatment // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1998. – V. 94. – № 15. – P. 2097–2101.
  16. Marcus Y. Ions in solution and their solvation. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2015. – 298 p.
  17. M. I. Shahparonov, Vvedenie v molekulyarnuju teoriju rastvorov, Gostehteorizdat, Moscow, 1956. – 508 p.
  18. Atkins, P., de Laura, J.: Atkins' Physical Chemistry, 9th edn. Oxford University Press, Oxford (2010).
  19. Kuznecova E.M. Interpretacija ionnyh radiusov Stoksa v rastvorah jelektrolitov // Zh. fiz. himii, 2005. – Т. 79. – № 7. – С. 1321–1324.
  20. Marcus Y. Are ionic Stokes radii of any use? // J. Solution. Chem. – 2012. – V. 41. – № 11. – P. 2082–2090.
  21. Ibuki K., Nakahara M. Test of the Hubbard-Onsager dielectric friction theory of ion mobility in nonaqueous solvents. 1. Ion-size effect // J. Phys. Chem. 1987. V.91. No.7. P.1864–1867.
  22. Ibuki K., Nakahara M. J. Test of the Hubbard-Onsager dielectric friction theory of ion mobility in nonaqueous solvents. 2. Temperature effect // Phys. Chem. 1987. V.91. No.16. P.4411–4414.
  23. Wolynes P.G. Molecular theory of solvated ion dynamics // J. Chem. Phys. – 1978. – V. 68. – № 2. – P. 473–483.
  24. Evans D.F., Tominaga T., Hubbard J.B., Wolynes P.G. Ionic mobility. Theory meets experiment // J. Phys. Chem., 1979. – V. 83, № 20. – P. 2669–2678.
  25. V. I. Bulavin, I. N. V'yunnik, A. V. Kramarenko Kinetic solvation and electrical conductance of proton in infinitely diluted solutions of hydrogen halides in primary alcohols and in water: influence of temperature and solvent, Journal of Molecular Liquids 242 (2017) 1296–1309.

#### References (transliterated)

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Булавін Віктор Іванович (Булавин Виктор Иванович, Bulavin Viktor Ivanovych)** – кандидат хімічних наук, професор НТУ «ХПІ», завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна; тел. +38(57)707-64-92 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3451-1613>; e-mail: bulavin@kpi.kharkov.ua.

**В'юнник Іван Миколайович (Вьюнник Иван Николаевич, Vyunnik Ivan Nikolajevych)** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії ХНУ ім. В. Н. Каразіна, м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707-54-83. e-mail: vladdal@gmail.com.

**Крамаренко Андрій Вікторович (Крамаренко Андрей Викторович, Kramarenko Andrii Viktorovych)** – старший викладач кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707-68-32; e-mail: avkramar@gmail.com.

**Русінов Олександр Іванович (Русинов Александр Иванович, Rusinov Alexandr Ivanovych)** – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707-61-20 e-mail: supre-santa@mail.ru.

**Мінаков Віталій Олександрович (Минаков Виталий Александрович, Minakov Vitalii Alexandrovych)** – студент 6-го курсу хімічного факультету ХНУ ім. В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна; Тел. +38(57)707-54-83; e-mail: witalik.minakow.1997@mail.ru.

Надійшло (received) 15.09.19.